

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002979

International filing date: 24 February 2005 (24.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-061931
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 July 2005 (07.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 1 9 3 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

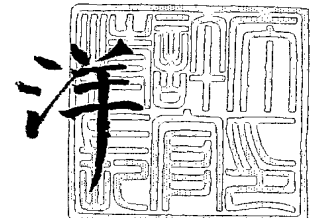
J P 2 0 0 4 - 0 6 1 9 3 1

出 願 人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 OH0018328
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
C09K 11/08

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
 ー株式会社内
 【氏名】 鍋田 博之

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
 ー株式会社内
 【氏名】 若松 秀明

【特許出願人】
 【識別番号】 000001270
 【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社
 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012265
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

青色発光ダイオードの上に、青色光を黄色光に変換する蛍光体層を有する白色発光ダイオードであって、前記蛍光体層が蛍光体のみから成ることを特徴とする白色発光ダイオード。

【請求項 2】

青色発光ダイオードの上に、青色光を黄色光に変換する蛍光体層を有する白色発光ダイオードであって、前記蛍光体層が蛍光体と透明無機酸化物から成ることを特徴とする白色発光ダイオード。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の白色発光ダイオードの製造方法であって、前記蛍光体層は、蛍光体粒子を青色発光ダイオードの上に高速衝突させて堆積する成膜法を用いることを特徴とする白色発光ダイオードの製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の白色発光ダイオードの製造方法であって、前記蛍光体層は、蛍光体粒子と透明無機酸化物粒子を青色発光ダイオードの上に高速衝突させて堆積する成膜法を用いることを特徴とする白色発光ダイオードの製造方法。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 白色発光ダイオード (LED) 及び白色 LED の製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、青色光源、特に青色発光ダイオード (LED) 素子からの青色光を白色に変換する白色 LED および白色 LED の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

白色 LED は、近年、高効率、高信頼性の白色照明光源として注目され、一部が微小電力小型光源として既に使用に供されている。この種の LED は、青色 LED 素子を、黄色蛍光体と透明樹脂との混合物で被覆したものが一般的であり、この方式の白色 LED および白色 LED 用蛍光体が開示されている (例えば、特許文献 1, 2, 3 参照)。

【0003】

しかしながら、青色光はエネルギーが強いので樹脂を劣化させやすい。それゆえ、このような構造の白色 LED は、長時間使用していると樹脂が変色して色調が変化する。また最近では、高出力 LED 素子を使用して白色照明光源を開発する動きがあるが、この場合限られた部分に極めて強い青色光が照射されるので樹脂の劣化が著しく、発光色の変化が極めて短期間に起こる。また樹脂モールドされた素子からの放熱性が悪いため、温度が上昇しやすく、温度上昇にともなって発光色の色調が黄色側にシフトするという問題があった。

【特許文献 1】 特開平 10-163535 号公報

【特許文献 2】 国際公開第 98/05078 号パンフレット

【特許文献 3】 特開 2002-43624 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明は、上記の如き状況に鑑みてなされたものである。

【0005】

本発明は、青色 LED 素子、特に高出力の青色 LED を使用し、高信頼性、長寿命の白色 LED、および白色 LED の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的は下記構成のいずれかを採ることにより、達成されることがわかった。

【0007】

(請求項 1)

青色発光ダイオードの上に、青色光を黄色光に変換する蛍光体層を有する白色発光ダイオードであって、前記蛍光体層が蛍光体のみから成ることを特徴とする白色発光ダイオード。

【0008】

(請求項 2)

青色発光ダイオードの上に、青色光を黄色光に変換する蛍光体層を有する白色発光ダイオードであって、前記蛍光体層が蛍光体と透明無機酸化物から成ることを特徴とする白色発光ダイオード。

【0009】

(請求項 3)

請求項 1 に記載の白色発光ダイオードの製造方法であって、前記蛍光体層は、蛍光体粒子を青色発光ダイオードの上に高速衝突させて堆積する成膜法を用いることを特徴とする白色発光ダイオードの製造方法。

【0010】

(請求項 4)

請求項 2 に記載の白色発光ダイオードの製造方法であって、前記蛍光体層は、蛍光体粒子と透明無機酸化物粒子を青色発光ダイオードの上に高速衝突させて堆積する成膜法を用いることを特徴とする白色発光ダイオードの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

青色LEDを使用し、高信頼性、長寿命の白色LEDを提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に、本発明の白色発光ダイオード(LED)及び本発明の白色LEDの製造方法を更に詳細に説明する。

【0013】

図2は、本発明の白色LEDの断面構成の1例を示す図である。青色LEDチップ24は表面にバンプ25を形成した後、裏返して基板22上の電極23と接続する、いわゆるフリップチップ接続されている。更に、青色LED上に、本発明の蛍光体粒子を高速衝突させて堆積する成膜法により、蛍光体層26が形成される。図2に示すように、蛍光体層26の上に、更に透明無機酸化物による封止層27が形成されている態様であってもよい。

【0014】

本発明で使用する青色LEDとしては、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系をはじめ既存のあらゆるものを使用することができる。青色LEDの発光ピーク波長は480～440nmのものが好ましい。

【0015】

本発明で使用する蛍光体としては、青色LEDから発せられる青色光を黄色系の光、例えば緑黄色(発光ピーク約550nm)に変換可能なものであり、一般的に市中で入手できるものであれば使用できる。最も好適な酸化物蛍光体としては、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ などの $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 系蛍光体が挙げられる。

【0016】

本発明の蛍光体層には、前記蛍光体の他に透明無機酸化物を混合しても良い。本発明で使用可能な透明無機酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが挙げられる。

【0017】

(蛍光体層の形成方法)

本発明では蛍光体層の形成には、原料である蛍光体の微粒子や透明無機酸化物の微粒子を、基板である青色LEDに高速で衝突させ成膜する、所謂エアロゾル・デポジション法を用いる。

【0018】

エアロゾル・デポジション法による成膜装置としては、「応用物理」誌68巻1号44ページ、特開2003-215256号公報等の開示されている構成が利用できる。

【0019】

図1は本発明に用いられるエアロゾル・デポジション成膜装置の概略構成図を示す。エアロゾル・デポジション成膜装置は基板10を保持するホルダー9、ホルダーをXYZθで3次元に作動させるXYZθステージ11、基板に原料を噴出させる細い開口を備えたノズル8、ノズルをエアロゾル化室4とつなぐ配管6を備えたチャンバー7、さらに、搬送ガスを貯留する高圧ガスボンベ1、微粒子原料12とキャリアガスが攪拌・混合されるエアロゾル化室4、およびこれらをつなぐ配管2によって構成される。ステージの裏面にはペルチェ素子による温度制御機構が設置され、基板を最適な温度に保つことができる。

【0020】

さらに、エアロゾル化室内の微粒子原料は、以下のような手順によって基板である青色LED上に形成される。

【0021】

エアロゾル化室内に充填された、好ましくは $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径の微粒子原料は、キャリアガスを貯留する高圧ガスボンベより配管を通してエアロゾル化室に導入されキャリアガスとともに、振動・攪拌されてエアロゾル化される。

【0022】

原料粒子の粒径測定方法としては、一般的なレーザー回折式粒径測定装置があげられ、具体的には、HELOS (JEOL社製)、Microtrac HRA (日機装社製)、SALD-1100 (島津製作所社製)、コールターカウンター (コールター社製) などがあげられる。特に好ましくはMicrotrac HRAである。

【0023】

エアロゾル化された微粒子原料は配管を通り、チャンバー内の細い開口を備えたノズルから基板にキャリアガスとともに吹き付けられ塗膜を形成する。チャンバーは真空ポンプ等で排気され、チャンバー内の真空度は必要に応じて調整されている。本発明では真空度は、好ましくは $0.01 \sim 10000 \text{ Pa}$ であり、更に好ましくは $0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$ である。以下さらに、基板のホルダーはXYZ θ ステージにより3次元に動くことができるため基板の所定の部分に必要な厚みの蛍光体層が形成できる。基板に形成された蛍光体層上には必要に応じて封止層を設けることができる。

【0024】

エアロゾル化された原料粒子は、好ましくは流速 $100 \sim 400 \text{ m/sec}$ のキャリアガスによって搬送され、基板上に衝突することによって堆積することができる。キャリアガスにより搬送された粒子は、互いに衝突の衝撃によって接合し膜を形成する。

【0025】

本発明の製造方法において、原料粒子を加速・噴出するためのキャリアガスとしては、窒素ガスやHeガスなどの不活性ガスが好ましい。窒素ガスは特に好ましく用いることができる。

【0026】

また、原料微粒子を衝突させる基板の温度は、 -100°C 以上 200°C 以下に保持することが好ましい。基板温度を 300°C 以上に加熱した時には膜が白濁化し、光が取り出せず白色LEDの輝度が低下する場合がある。

【0027】

蛍光体層の形成には、少なくとも前記蛍光体の微粒子が必要であり、更に必要に応じて前記透明無機酸化物の微粒子を混合しても良い。前記成膜装置のエアロゾル化室を、蛍光体用と透明無機酸化物用に併設し、適宜供給原料を切り替えることなどにより、蛍光体層中の蛍光体分布を制御できる。透明無機酸化物は、蛍光体と適宜混合されることにより、蛍光体層中の蛍光体濃度を制御できる。最表面に透明無機酸化物だけの層を形成した場合には、透明封止層として用いることができる。これとは逆に青色LED表面に透明無機酸化物だけの層を形成してもよい。また、透明無機酸化物を用いずに蛍光体だけからなる層を形成することも可能である。

【0028】

蛍光体層を形成したLEDチップは、シリコン樹脂等の透明樹脂又はガラス製キャップを発光チップの蛍光体成膜部分に取り付けて白色LEDを完成する。本発明の白色LEDには、最大 5 V 、 30 mA までの定格直流負荷を加え発光させて白色発光を得ることができる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例により更に具体的に説明するが本発明はこれらの記載に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1)

図1に示すエアロゾル・デポジション成膜装置を用いて黄色蛍光体層を形成した。粒度

分布 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体粒子をエアロゾル化室に充填し、キャリアガスとして流速 200 m/s の N_2 ガスを用い、チャンバーの真空度は 100 Pa 、基板温度を 20°C として、 460 nm に発光ピークを有する青色 LED チップ (0.4 mm 角) 上に吹きつけて $10 \mu\text{m}$ の成膜を行ない、白色 LED を得た。

【0031】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体粒子を、 460 nm に発光ピークを有する青色 LED チップ (0.4 mm 角) 上に吹きつけて $10 \mu\text{m}$ の成膜を行った。更にその上に、粒度分布 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の SiO_2 粒子を、同じ条件で吹きつけて $10 \mu\text{m}$ の成膜を行ない、図 2 に示す白色 LED を得た。

【0032】

(比較例)

$(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 蛍光体のエポキシ樹脂 (日東電工社製、NT8014)、酸無水物系硬化剤との混合液を作製した。

【0033】

上記の蛍光体と樹脂との混合液を注射器を用いて、 460 nm に発光ピークを有する青色 LED チップ (0.4 mm 角) 上に $50 \mu\text{リットル}$ 滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色 LED を得た。

【0034】

(評価)

実施例 1、実施例 2、比較例の白色 LED を、 50°C 、 20 mA で駆動し、初期光束の半減時間を調べた。結果を表 1 に示す。

【0035】**【表 1】**

試料	半減時間
実施例 1	27,200
実施例 2	31,100
比較例	5,100

【0036】

上記のように本発明では長寿命の白色 LED を提供することができた。

【図面の簡単な説明】**【0037】**

【図 1】 エアロゾル・デポジション成膜装置の概略構成図を示す。

【図 2】 本発明の白色 LED の断面構成の 1 例を示す。

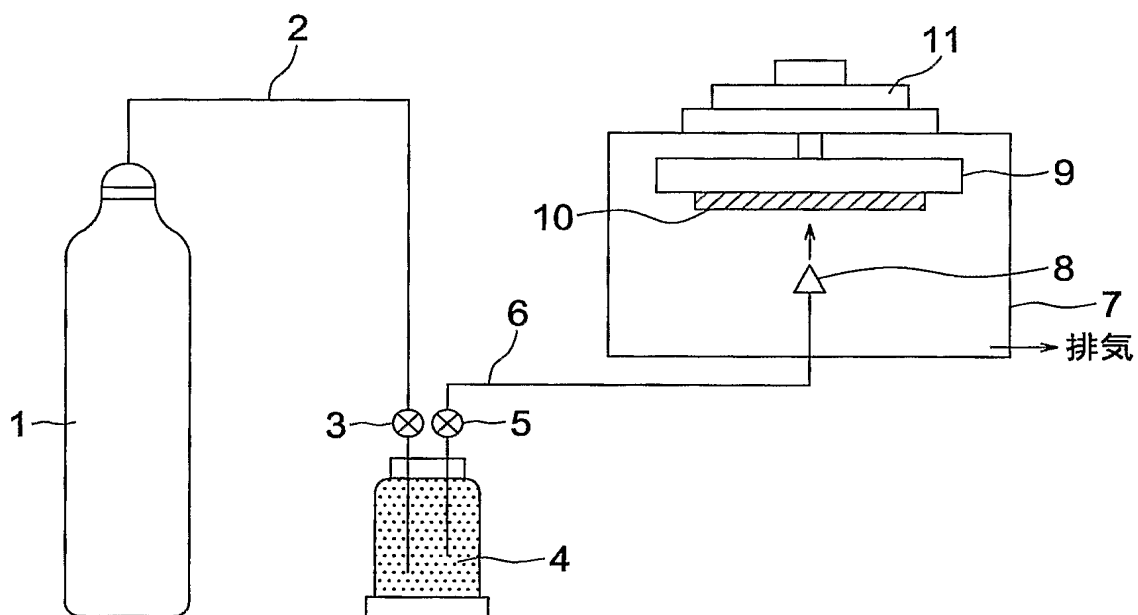
【符号の説明】**【0038】**

- 1 高圧ボンベ
- 2, 6 配管
- 3, 5 バルブ
- 4 エアロゾル化室
- 7 チャンバー
- 8 ノズル
- 9 ホルダー
- 10, 22 基板
- 11 XYZ θ ステージ
- 12 微粒子原料
- 21 白色 LED

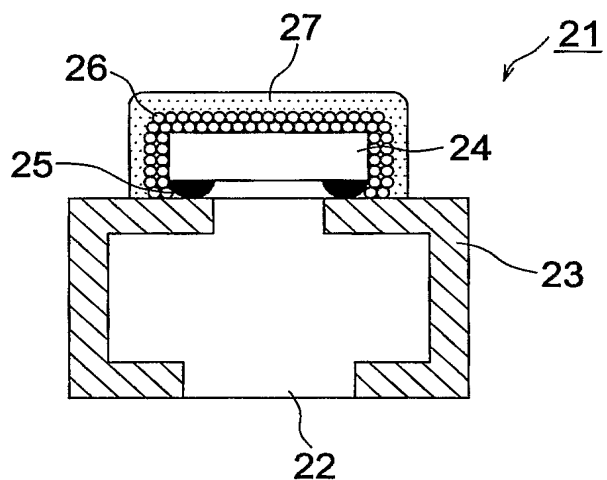
- 2 3 電極
- 2 5 バンプ
- 2 6 蛍光体層
- 2 7 封止層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 青色ＬＥＤを使用し、高信頼性、長寿命の白色ＬＥＤを提供する。

【解決手段】 青色発光ダイオードの上に、青色光を黄色光に変換する蛍光体層を有する白色発光ダイオードであって、前記蛍光体層が蛍光体のみから成ることを特徴とする白色発光ダイオード。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 6 1 9 3 1
受付番号	5 0 4 0 0 3 6 6 5 7 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 3 月 8 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月 5日

特願 2 0 0 4 - 0 6 1 9 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名	コニカミノルタホールディングス株式会社